

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-107993

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/20

(21)Application number : 2001-113850

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.2001

(72)Inventor : SHIRAISHI KEIKO
SUZUKI MASANORI
WATANABE YOICHIRO
YAMASHITA MASAhide
WATANABE KAZUTO
KATO MITSUTERU

(30)Priority

Priority number : 2000228279

Priority date : 28.07.2000

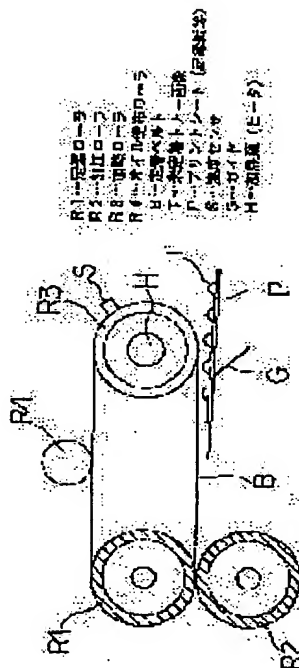
Priority country : JP

(54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner for the electrophotography, with which an image of middle glossiness, having a margin to the occurrence of an offset can be obtained in a belt-heat fixing system and a fixed image having small difference in the glossiness and the middle glossiness can be obtained without changing fixing conditions even when the thickness of a recording material is different.

SOLUTION: The toner contains at least a binder resin, a coloring agent and a releasing agent and has such rheological characteristics that the $\tan \delta$ at a temp. of 110 to 130° C is 2 to 8 and within ± 1 of the $\tan \delta$ at 120° C, when the values of the $\tan \delta$ are measured at the frequency of 1 Hz and the stress of 500 Pa. Further, in the above rheological characteristics mentioned, it is especially preferable that the product of $\tan \delta$ at 120° C and the distortion quantity is 15 to 25, the storage modulus G' is $\leq 1,000$ Pa and a temperature at which the $\tan \delta$ is higher by 4 or more than the $\tan \delta$ at a temperature lower by 5° C is ≥ 170 ° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107993

(P2002-107993A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
	3 6 5		2 H 0 3 3
9/087		15/20	1 0 2
15/20	1 0 2	9/08	3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-113850 (P2001-113850)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成13年4月12日 (2001. 4. 12)	(72) 発明者	白石 桂子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2000-228279 (P2000-228279)	(72) 発明者	鈴木 政則 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000. 7. 28)	(72) 発明者	渡辺 陽一郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

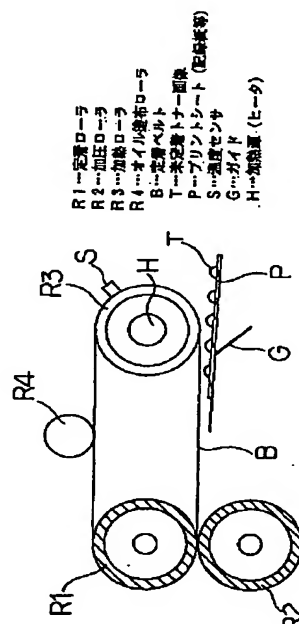
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 ベルト加熱定着方式において、オフセット発生に余裕度のある中光沢度画像が得られ、しかも記録材の厚さが異なっても定着条件を変えることなく、光沢度差の小さい中光沢定着画像が得られる電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有し、周波数1 Hz、応力500 Paで測定したトナーのレオロジー特性では、110℃～130℃における $\tan \delta$ が2以上、8以下であり、かつ、120℃における $\tan \delta$ の ± 1 以内であることを特徴とする。このトナーの上記レオロジー特性では、120℃の $\tan \delta$ と歪み量 γ との積が15以上、25以下であること、貯蔵弾性率 G' が1000 Pa以下であり、かつ、5℃低い温度での $\tan \delta$ に比べて、 $\tan \delta$ が4以上大きくなる温度が170℃以上であることが、それぞれ特に好ましい。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光体上の静電潜像をトナーで顕像化し、得られたトナー像を転写媒体に転写した後、該トナー像を有端ベルトまたは無端ベルトと接触させながらトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有し、周波数 1 Hz、応力 500 Pa で測定したトナーのレオロジー特性は、110℃～130℃における $\tan \delta$ が 2 以上、8 以下であり、かつ、120℃における $\tan \delta$ の ± 1 以内であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 周波数 1 Hz、応力 500 Pa で測定したトナーのレオロジー特性は、120℃の $\tan \delta$ と歪み量 γ との積が 15 以上、25 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 周波数 1 Hz、応力 500 Pa で測定したトナーのレオロジー特性は、貯蔵弾性率 G' が 1000 Pa 以下であり、かつ、5℃低い温度での $\tan \delta$ に比べて、 $\tan \delta$ が 4 以上大きくなる温度が 170℃以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 2 種以上の結着樹脂により海島構造が形成され、前記離型剤が前記海島構造の島を構成する樹脂中に分散していることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真式の静電記録分野において、トナー像をベルトを介して記録材に加熱定着させるための電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】複写機やプリンタ等における定着方法としては、装置構成が簡易で取扱いが容易な、いわゆる熱ローラ定着方式が多く採用されている。しかしながら、この熱ローラ定着方式では、(1) 熱ローラが所定温度に達するまでの待機時間がある、(2) 記録材の通過あるいは他の外的要因で加熱ローラの温度が変動することによる定着不良やオフセット現象を防止するために、加熱ローラを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならない、などの問題があった。

【0003】また、粘性の低いフルカラートナーにおいては一般的に、(3) ローラの曲率のためオフセットや、排紙時のローラへの巻き付きの問題もあり、離型オイルを塗布することと、そのオイルタンクを備えることが必要であった。

【0004】これらの問題に対して、ベルト加熱定着方式が提案され、さらにベルト定着でオイルを塗布しない方式（オイルレス方式）や、オイルを微量塗布する方式

が提案されている。一方、近年は以前の高光沢画像に比べて、やや光沢を抑えた中光沢タイプの画像が望まれている。

【0005】しかし、上述のような熱容量の小さいベルト加熱定着方式を生かすために、ベルトは薄く、定着時の圧力は熱ローラ定着方式に比較すると低い。そのため、ベルト加熱定着方式で中光沢を得るには、熱ローラ定着方式で中光沢画像を得ようとする場合よりも、熔融粘度などが低いトナーを使用する必要があるが、このようなトナーは、温度による光沢変化が大きくなりやすい。さらに、ベルト加熱定着方式は熱容量が小さいため待機時間は短い、その反面記録材の種類、特に厚さによってトナーに与えられる熱量が変化しやすい。そのため、光沢に違いが生じやすい。

【0006】特開平 6-208262 号公報、特開平 7-311506 号公報、特開平 8-146815 号公報、特開平 8-234615 号公報および、特開平 9-127804 号公報に提案された技術では、記録材の検出手段を設け、記録材である紙の種類に応じて定着条件を変えるという方法を採用している。しかし、これは装置を複雑にし、コストアップにつながる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたもので、その第 1 の目的は、光沢変化の少ないトナーを提供すること、すなわち、ベルト加熱定着方式においてオフセット発生に余裕のある中光沢画像が得られる電子写真用トナーを提供することである。本発明の第 2 の目的は、記録材の厚さが異なっても定着条件を変えることなく、光沢の差が小さい中光沢定着画像が得られる電子写真用トナーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ベルト加熱定着方式では従来の熱ローラ定着方式に比べて加圧圧力が低いことに注目し、比較的小さい応力でのトナーの粘弾性特性を比較検討した結果をもとに本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、請求項 1 に係る電子写真用トナーは、感光体上の静電潜像をトナーで顕像化し、得られたトナー像を転写媒体に転写した後、該トナー像を有端ベルトまたは無端ベルトと接触させながらトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有し、周波数 1 Hz、応力 500 Pa で測定したトナーのレオロジー特性は、110℃～130℃における $\tan \delta$ が 2 以上、8 以下であり、かつ、120℃における $\tan \delta$ の ± 1 以内であることを特徴とする。

【0010】請求項 2 に係る電子写真用トナーは、請求項 1 において周波数 1 Hz、応力 500 Pa で測定したトナーのレオロジー特性では、120℃の $\tan \delta$ と歪

み量 γ との積が15以上、25以下であることを特徴とする。

【0011】請求項3に係る電子写真用トナーは、請求項1または2において、周波数1Hz、応力500Paで測定したトナーのレオロジー特性では、貯蔵弾性率 G' が1000Pa以下であり、かつ、5℃低い温度での $\tan \delta$ に比べて、 $\tan \delta$ が4以上大きくなる温度が170℃以上であることを特徴とする。なお、上記貯蔵弾性率 G' および、 $\tan \delta$ （習慣的にはタンデルタともいう）については、例えば、丸善株式会社発行の「日本化学会編 第4版 実験化学講座29 高分子材料、pp. 44～46」に説明されている。

【0012】請求項4に係る電子写真用トナーは、請求項1、2または3において、2種以上の結着樹脂により海島構造が形成され、前記離型剤が前記海島構造の島を構成する樹脂中に分散していることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。レオロジー特性の損失正接 $\tan \delta$ は粘性成分と弾性成分の比すなわち、粘性成分を弾性成分で割った比であり、粘性成分は損失弾性率に、弾性成分は貯蔵弾性率にそれぞれ対応する。この $\tan \delta$ は、定着画像の光沢と関係深いものである。トナーの粘性成分の比率が大きいほど、トナーは変形し光沢が得られるようになる。しかし、粘性成分と弾性成分のバランスが崩れ、 $\tan \delta$ が大きくなりすぎると、オフセットが発生しやすいトナーとなる。したがって、オフセット発生のない中光沢画像を得るためには、 $\tan \delta$ が2～8であることが必要である。

【0014】トナーによってはその温度次第で、この範囲の $\tan \delta$ を得ることが可能であるが、ローラ定着に比べて低い温度で定着可能なベルト加熱定着の良さを発揮させるために、本発明においては温度110～130℃での $\tan \delta$ の値が上記範囲にあることが好ましい。

【0015】一方、記録材の厚さによっては、記録材の吸熱量の違いにより、同じ定着温度に対してトナー温度が高くなったり、低くなったりする。この場合の光沢の違いを小さくするためには、温度による光沢差を小さくすることが必要である。したがって本発明のトナーにおいては、110℃～130℃の範囲で $\tan \delta$ が120℃の時の $\tan \delta$ の ± 1 以内であること（「120℃の時の $\tan \delta$ の値-1」以上、「120℃の時の $\tan \delta$ の値+1」以下の範囲内にあること）が好ましい。この範囲を外れると、記録材による光沢の差が大きくなり、厚みのある記録材では光沢が低すぎたり、鮮明な発色が得られなかったりする場合がある。逆に薄い記録材では光沢が高すぎたり、オフセットが発生しやすくなったりする場合がある。

【0016】また、一定応力下では歪み量は温度の上昇に伴って増加し、この増加量はトナーによって異なる。

$\tan \delta$ が同程度であっても光沢に違いがある場合があるが、これは歪み量に違いがあるためである。歪み量と光沢との関係は、 $\tan \delta$ と光沢の関係ほど顕著なものではないが、 $\tan \delta$ とともに歪み量も光沢と関係あるものである。したがって本発明においては、温度120℃における $\tan \delta$ と歪み量 γ の積が15～25であることが好ましい。 $\tan \delta$ と歪み量 γ の積をこの範囲にすることで、中光沢画像がより得られやすくなる。

【0017】通常使用する定着温度でオフセットが発生してはならないことはもちろんであるが、何らかの外的要因でベルトの表面温度が変化した場合でもオフセットが発生しないためには、トナーにオフセット発生に対する余裕度が十分にあることが必要である。

【0018】レオロジー特性において、比較的低い温度で $\tan \delta$ が急激に増加することは、低い温度でも光沢が得られるようになる点で好ましいが、高温で急激に増加するのは、粘性成分と弾性成分のバランスが保てず、弾性成分が殆どなくなった場合である考えられる。離型性は離型剤の染み出しによって得られるが、離型性の一部は結着樹脂の特性によっている。したがって、オフセット発生に対する余裕度を考慮すると、 $\tan \delta$ が急激に増加する温度は高いほうがよい。本発明のトナーにおいては貯蔵弾性率 G' が1000Pa以下であり、5℃低い温度での $\tan \delta$ に比べて、 $\tan \delta$ が4以上大きくなる温度が170℃以上であれば、オフセット発生に対する余裕度は十分である。

【0019】このようなレオロジー特性のトナーは、例えばTHF不溶分（THFはテトラヒドロフラン）を含んでいる結着樹脂の含有量を20重量%以下とすることにより得られる。この時のTHF不溶分の量は、結着樹脂（以下、樹脂と略記することがある）の架橋の程度や、組み合わせる樹脂の T_g （ガラス転移点）や、分子量分布などによるが、トナーとしたときに狙いとする光沢を得るのを阻害しないような量にすることが好ましい。樹脂中のTHF不溶分は10重量%以下が好ましく、THF不溶分が10重量%以下の樹脂を15重量%以下に含有することがより好ましい。なお、トナーとしたときの結着樹脂中のTHF不溶分は1重量%未満であることが好ましい。

【0020】上述のようなレオロジー特性のトナーを得るためには、非架橋で T_g が65～70℃の樹脂を70重量%以上含有することによっても達成できる。非架橋の樹脂であることはオフセット発生に対して不利な方向であるが、 T_g が高いことによりオフセット発生に対する余裕度は確保できる。 T_g が高いたけだけでは、許容できる定着下限温度の上昇が懸念される。また、温度による光沢カーブが高温側にずれるだけで、通常の定着温度付近で所望の光沢が得られにくくなることも懸念される。しかし、フルカラー画像の場合は定着下限温度よりも、所望の光沢が得られる温度のほうが重要である。したが

って、樹脂を非架橋とすることにより、軟化温度以上になれば熔融粘度が低くなりやすくなり、定着下限温度から所望の光沢が得られる温度までの温度幅が小さく、架橋構造を持つ樹脂を使用する場合と同様に通常の定着設定温度付近で、中光沢を得ることが可能である。

【0021】本発明のトナーのレオロジー特性は以下のように測定される。ハーケ社製RS50システムを使用し、直径20mmの平行プレートを用い、ギャップ2mm、周波数1Hz、応力500Paの条件で60～200℃の温度範囲を毎分2.5℃の速度で昇温して測

定する。また、トナーとして直径20mm、厚さ2mmのペレット状（円板状）のものを使用する。
【0022】結着樹脂中のTHF不溶分は以下のように測定される。結着樹脂約1.0gを秤量し、これにTHF約50gを加えて20℃で24時間静置する。これをまず遠心分離で分け、JIS規格（P3801）5種Cの定量ろ紙を用いて常温でろ過する。この場合、ろ紙残渣がTHF不溶分であり、これは、用いたトナーとろ紙残渣の比（重量%）で表わす。なお、トナーとした時の結着樹脂中のTHF不溶分の測定は、トナー約1.0gを秤量して結着樹脂と同様の方法で行なうが、ろ紙残渣の中には顔料などの固形物が存在するので、熱分析により別途求める必要がある。また結着樹脂のTgは、理学電機社製のRigaku THERMOFLEX TG8110により、昇温速度10℃/minの条件で測定する。

【0023】本発明のトナーは上述以外の特性において、トナーの1/2流出開始温度が110～130℃であるが好ましく、115～125℃がより好ましい。1/2流出開始温度が130℃より高い場合には中光沢画像が得にくくなり、110℃より低い場合には、オフセットに対する余裕度が小さくなりやすい。また同じ理由から、トナーのTHF可溶分のGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）による重量平均分子量Mwは、8000～40000であることが好ましく、12000～30000がより好ましい。

【0024】1/2流出開始温度とは、高架式フローテスター（CTF-500：島津製作所製）を用い、ダイス細孔径0.5mm、加圧圧力10kgf/cm²（9.8×10⁵Pa）、昇温速度3℃/minの条件で1cm³の試料を熔融流出させたときの、流出開始点から流出終了点までの高さの1/2に相当する温度である。

【0025】重量平均分子量MwはGPCにより以下のように測定される。40℃のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1ミリリットルの流速で流し、試料濃度を0.05～0.6重量%に調整したトナー母体のTHF試料溶液を200μl注入して測定する。THF試料溶液については、注入前に0.45μmの液体クロマトグ

ラフィー用のフィルターでTHF不溶成分を除去する。

【0026】トナー試料の分子量は、試料の分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から求める。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が6×10³、2.1×10⁴、4×10⁴、1.75×10⁵、5.1×10⁵、1.1×10⁶、3.9×10⁶、8.6×10⁶、2×10⁷、4.48×10⁷のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0027】本発明のトナーの母体粒子（外添剤を添加する前のトナー粒子）の体積平均粒径は4～10μmであることが好ましい。体積平均粒径が4μmより小さい場合は、現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させトナー補給性やクリーニング性を阻害したりする場合がある。また、現像ローラや現像剤塗布ブレードなどへのトナーの融着が起きる場合がある。逆に体積平均粒径が10μmより大きい場合は、現像中のチリや、解像性の悪化などが問題となる場合がある。上記体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-11により計測した値である。

【0028】本発明のトナーの離型剤は、結着樹脂中に分散していることが好ましく、そのためには結着樹脂と離型剤は非相溶であることが好ましい。離型剤が分散しているトナーにより、定着時に離型剤が染み出しやすくなり、オイルレス定着装置において、あるいは微量オイル塗布定着装置においてオイル塗布効果が少なくなってきた場合においても、トナーのベルト側への転移を抑制することができる。

【0029】さらに本発明では、トナー中で2種以上の結着樹脂が海島構造を形成し、島を構成する樹脂に離型剤が分散していることが好ましい。このような構成により、粉砕界面が離型剤と結着樹脂との界面になりやすくなり、離型剤がトナー粒子表面に存在しにくくなる。そのため、離型剤がトナー粒子表面に存在することに起因する流動性低下、外添剤の埋没などの副作用を抑制することができる。したがって、このような構成とすることにより、海島構造を形成しない場合よりも多い量の離型剤を含有することができ、十分なオフセット余裕度が確保できる。

【0030】結着樹脂の海島構造、離型剤の分散状態は、トナーの薄膜切片をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察することにより判断できる。離型剤の分散径は小さいほうが好ましいが、小さすぎると定着時の染み出しが不十分な場合が生じる。なお、倍率1万倍で離型剤が確認できれば、離型剤が分散した状態で存在していると判断して良い。

【0031】本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂と

着色剤と離型剤とを含有するものであるが、必要に応じて帯電制御剤を含有させることが可能である。

【0032】結着樹脂としては従来公知の熱可塑性樹脂であるポリエステル、ポリオール、スチレンとビニル系モノマーの共重合体が挙げられ、これらは結着性、コスト面等から特に好ましいものであるが、これら以外にもロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、石油系樹脂などが挙げられる。

【0033】本発明で用いられるポリエステル系樹脂としては、アルコールと酸との重縮合反応によって得られる公知のもの全てが用いられる。例えばアルコールとしては、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオールなどのジオール類；1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類；これらを炭素数3〜22の飽和または不飽和の炭化水素基で置換した二価のアルコール単位体、その他の二価のアルコール単位体、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の三価以上の高アルコール単量体など。

【0034】ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばバロミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3〜22の飽和または不飽和の炭化水素基で置換した二価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体酸、これらの酸の無水物等の三価以上の多価カルボン酸単量体などが挙げられる。

【0035】ポリオール樹脂としては、各種のタイプの

ものが使用できるが、本発明に用いられるものとしては、エポキシ樹脂と、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物またはそのグリシジルエーテルと、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが特に好ましい。

【0036】スチレンとビニル系モノマーの共重合体としては従来公知のすべてのモノマーからなるポリマーが用いられる。具体例として、次の各モノマーが挙げられる。即ち、スチレンおよびその誘導体、たとえば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンのごときハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレンなどが挙げられる。

【0037】また、付加重合性不飽和カルボン酸、即ち、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、アングリカ酸の如き付加重合性の不飽和脂肪族モノカルボン酸、または、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸の如き付加重合性の不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。また、カルボン酸を金属塩化したものを用いることもでき、この金属塩化は重合終了後に行うことができる。

【0038】また、前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコキシアルキルアルコール、アラールアルコール、アルケニルアルコールの如きアルコールとのエステル化物などが挙げられる。そして、上記アルコールの具体例としてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールの如きアルキルアルコール；これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール；メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールの如きアルコキシアルキルアルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールの如きアラールアルコール；アリルアルコール、クロトニルアルコールの如きアルケニルアルコールが挙げられる。

【0039】また、前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンの如き脂肪族モノオレフィ

ン；塩化ビニル、臭化ビニル、よう化ビニル、1, 2-ジクロルエチレン、1, 2-ジブロムエチレン、1, 2-ジヨードエチレン、塩化イソプロベニル、臭化イソプロベニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデンの如きハロゲン化脂肪族オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン 3-メチル-2, 4-ヘキサジエンの如き共役ジエン系脂肪族ジオレフィンが挙げられる。更に酢酸ビニル類、ビニルエーテル類；ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドンなどの含窒素ビニル化合物が挙げられる。本発明に使用する樹脂は、これらのモノマーを 1 種または、2 種以上を重合したものをを用いることができる。

【0040】離型剤としては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、カルナウバワックス、マイクロクリスタリンワックス、ホホバワックス、ライスワックス、モンタン酸ワックス等を単独または混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用できる。例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ビグメントイエロー L、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、バラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレット VD、バルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン GX、パーマネントレッド F5R、ブリリアントカーミン 6B、ボグメントスカーレット 3B、ボルドー 5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2K、ヘリオボルドー BL、ボルドー 10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブル

一、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジungkグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、ビグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般に結着樹脂 100 重量部に対し 0.1～50 重量部である。

【0042】本発明では、必要に応じてトナーが帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては、具体的には、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸およびその塩、四級アンモニウム塩類、イミダゾール金属錯体や塩類などが用いられ、サリチル酸、ナフトエ塩、ジカルボン酸の Co、Cr、Fe などの金属錯体アミノ化合物、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物、有機染料などが使用できるが、これらの中から、カラートナーの色調を損なうことがない透明色から白色の物質を添加し、負極性または正極性にトナーを安定化付与することが好ましい。

【0043】上記帯電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一般的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲であり、より好ましくは、2～5 重量部の範囲で用いられる。0.1 重量部未満では、トナーの帯電が不足し実用的でない。10 重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0044】さらに、トナー粒子中への磁性材料の導入には、フェライト、マグネタイト、マグヘマタイト等の酸化鉄類、鉄、コバルト、ニッケル等の金属あるいは、これらと他の金属との合金等の磁性成分を、単独または混合して使用することができる。この場合も、カラートナーの色調を損なうことがない透明色から白色の物質を選択することが好ましい。

【0045】トナーの製造方法としては、従来一般的に用いられている結着樹脂、着色剤、離型剤と、必要に応じてその他の添加剤とを溶解混練し、粉碎・分級する方法、または懸濁重合、分散重合、乳化重合などの、いわゆる重合法を使用することができる。造粒法は、これら公知のものに限定されるものではない。

【0046】本発明のトナーには、好適な流動性を付与

するために無機微粒子を配合することが好ましい。特に、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒径を持つ無機微粒子が好ましい。無機微粒子としては従来公知の、表面を疎水化したシリカ粒子などが挙げられる。シリカに他の金属をドーブした複合金属酸化物や、他の金属、金属酸化物により被覆された微粒子の類もこれに含まれる。シリカの他には、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭化珪素が挙げられる。これらの微粒子では、表面が疎水化されていることが特に好ましく、表面処理剤として例えばシロキサン、ハロゲン化珪素を含む化合物、アルコキシシランを含む化合物、シラザンなどのシリル化剤、シリコンオイルなどのシリル化剤や表面吸着剤を使用して任意に疎水化した微粒子を使用することができる。具体的には、ヘキサメチルジシラザンに代表されるシラザン類、メチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメトキシフルオロプロピルシランなどに代表されるアルキルアルコキシシランの類などであり、これらから任意に選択した1種または複数種により表面処理したものが使用できる。これらは混合機などにより、母体粒子に混合するか、または表面改質を行なう。

【0047】本発明のトナーは、これ単独で現像剤として一成分現像法による現像に使用することもできるし、本発明のトナーとキャリアを混合して現像剤とし、二成分現像法による現像に使用することもできる。二成分現像法で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズなど、従来と同様のものが挙げられる。なお、これらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂はポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコン樹脂等である。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～6.0重量部程度が適当である。

【0048】ベルト加熱定着方式の定着装置の一例を図1に示す。ここで符号R1は、金属製芯金（アルミニウム、鉄等）に弾性体（シリコンゴムなど）を被覆した定着ローラである。符号R3は、金属製（アルミニウム、鉄、銅、ステンレス等からなるパイプ）の中空筒状芯金からなり、内部等に加熱源（ヒータ）Hを有する加熱ローラである。符号Sは、加熱ローラR3に接する定着ベルトBの表面温度を測定するための温度センサである。定着ローラR1と加熱ローラR3との間に前記定着ベルトBが張設されている。定着ベルトBは熱容量が小さく構成されており、基体（ニッケルやポリイミドなどからなり、厚さは $30\sim 150\mu\text{m}$ 程度）上に、離型層（シリコンゴムでは厚さが 50 から $300\mu\text{m}$ 、フッ素系樹脂では厚さが 10 から $50\mu\text{m}$ 程度）が設けられたものである。

【0049】符号R2は、金属製芯金に弾性体を被覆し

た加圧ローラであり、定着ベルトBを介して定着ローラR1を下方から押圧することにより、定着ベルトBと加圧ローラR2との間にニップ部を形成している。符号R4は、定着ベルトにオイル（シリコン系のオイル等）を塗布するための、オイルを含浸したオイル塗布ローラである。符号Gは、未定着トナー画像Tを担持したプリントシートP（記録紙等）を支持するガイドである。また、それぞれの部材の寸法は、必要とされる各種の条件により設定される。なお、これらは一例にすぎず、定着ローラR1や、加圧ローラR2の内部に加熱源を設けることも可能であり、本発明では、この例示以外の構成で定着ベルトを使用した定着装置も適用される。

【0050】

【実施例】次に、本発明の実施例および比較例について説明する。なお、トナーの評価は図1の定着装置を用いて次の方法で行なった。

【0051】〔定着装置〕図1に示す定着装置を以下の条件に設定したもの。定着ベルトの標準定着設定温度は 140°C であるが、定着温度は変更できるものである。

(1) ベルト張力… $1.5\text{kg}/\text{片}$

(2) ベルト速度… $170\text{mm}/\text{sec}$

(3) 定着ニップ幅… 10mm

(4) 定着ローラ

・ローラ径は $\phi 38\text{mm}$

・表面材質はシリコン樹脂の発泡体で、硬度は約30度（アスカ-C硬度）

(5) 加圧ローラ

・ローラ径は $\phi 50\text{mm}$

・表面材質はPFAチューブ+シリコンゴム（PFA：パーフルオロアルコキシアルカン）

・シリコンゴムの厚みは 1mm 、硬度は約75度（アスカ-C硬度）

・芯金径は $\phi 48\text{mm}$ （鉄製で、肉厚 1mm ）

(6) 加熱ローラ

・ローラ径は $\phi 30\text{mm}$ （アルミニウム製で肉厚 2mm ）

(7) 定着ベルト

・ベルト径は $\phi 60\text{mm}$

・基体は約 $40\mu\text{m}$ 厚のニッケル

・離型層は約 $150\mu\text{m}$ のシリコンゴム

・表面粗さは $Rz 4.1\mu\text{m}$

・ベルト幅は 310mm

(8) オイル塗布ローラ

・オイル塗布量は $0.5\text{mg}/\text{A4}$ サイズ当たり

【0052】〔定着画像の評価〕平均粒径 $50\mu\text{m}$ のフェライト粒子にシリコン樹脂を表面コートしたキャリア100重量部に対して、トナー5重量部の割合とし、タンブラーミキサーで混合して、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの2成分現像剤とした。これら現像剤を、本来の定着装置を取り外して別の定着装置を取り付

けられるように改造されている、リコー製複写機ブリテール550の現像部に装填し、記録材としてリコー製タイプ6000-70W(厚さ96 μ m)を用い、定着設定温度130℃、140℃、150℃でのフルカラー画像を得た。次に、定着設定温度140℃で、記録材としてリコー製タイプ6000-58W(厚さ88 μ m)、およびリコー製タイプ6000-90W(厚さ121 μ m)を用いてフルカラー画像を得た。

【0053】得られた画像はイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色べた画像、および中間色としてグリーン、ブルー、レッドのべた画像である。上記複写機は、単色のべた部で0.8 \pm 0.1mg/cm²のトナ*

(1) 結着樹脂

- ・ポリエステル樹脂 80重量部
(非架橋樹脂でTHF不溶分なし、Tg65℃)
- ・ポリエステル樹脂 16重量部
(架橋樹脂でTHF不溶分なし、Tg58℃)

(2) 離型剤

- ・カルナバワックス 4重量部

(3) 着色剤

- ・イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料 5重量部
(C.I.Pigment Yellow 17)
- ・マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料 4重量部
(C.I.Pigment Red 122)
- ・シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料 2重量部
(C.I.Pigment Blue 15)
- ・ブラックトナー用…カーボンブラック 6重量部

(4) 帯電制御剤

- ・サリチル酸誘導体亜鉛塩 2重量部

【0056】上記トナー構成材料を各色毎にブレンダーで十分混合した後、100～110℃に加熱した2軸押出し機で溶融混練した。混練物を放冷後カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて母体トナーの体積平均粒径が7 \pm 1 μ mになるようにし、各色母体着色粒子を得た。さらに、母体着色粒子100重量部に対して、疎水性シリカ0.5重量部と酸化チタン0.5重量部とをヘンシェルミキサーにて混合し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。

【0057】以下のトナー測定値は、各色を代表したマゼンタトナーについてのものである。このトナーの薄膜切片のTEM画像を調べたところ、離型剤が分散していることが確認できた。また、このトナーにはTHF不溶分があるが、その量は非常に少なく1重量%未満であった。さらに、このトナーの1/2流出開始温度は126℃、重量平均分子量は14000であった。

【0058】このトナーのレオロジー特性を測定した結果、120℃でのtan δ は6.54、tan $\delta \times \gamma$ は

*ーが現像されるように調整されていた。上記単色べた部のうち任意の場所の光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより、入射角度60°で計測した。また単色、中間色の発色程度および、オフセット発生の有無をそれぞれ目視観察した。

【0054】【オフセット発生温度】定着ベルトの定着設定温度を変えた以外は、定着画像の表面粗さを測定する場合と同様の方法で画像を得るとともに、オフセットの有無を調べた。

【0055】実施例1

トナー構成材料は以下のとおりである。

13.01であり、110℃～130℃のtan δ は6.54 \pm 1の範囲内であった。また、tan δ が大きく増加する温度は170℃であった。

【0059】このトナーを用いた標準定着温度(140℃)と、標準定着温度 \pm 10℃での定着画像の光沢度範囲は16～25であり、大きな光沢度差はなかった。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。続けて定着温度を上げてオフセット発生の有無を調べたところ、175℃でオフセットが発生した。これは十分に高い温度である。

【0060】次に、厚さの異なる紙を用いて、標準定着温度で定着した場合の定着画像を評価したところ、これらの光沢度範囲は17～23であり、光沢度差は小さかった。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。結果の詳細を下記【表1】、【表2】に示す。

【0061】

【表1】

トナーのレオロジー特性

	120℃ $\tan \delta$	120℃ γ (%)	$\tan \delta$ $\times \gamma$	110℃~130℃ $\tan \delta$ の範囲	$\tan \delta$ が急増 する温度(℃)
実施例1	6.54	1.99	13.01	4.60~7.39	170
実施例2	3.63	5.44	18.54	3.42~3.83	175
実施例3	5.84	3.02	17.64	4.97~6.49	170
実施例3	5.27	4.82	24.35	4.40~6.11	170
比較例1	5.80	5.41	29.76	4.18~6.64	150
比較例2	2.14	1.72	3.68	1.71~2.83	190

【0062】

* * 【表2】

定着特性

	光沢度					定着下限 温度	オフセット 発生温度
	130℃	140℃①	150℃	140℃②	140℃③		
実施例1	16	20	25	23	17	115	175
実施例2	16	21	23	22	18	110	180
実施例3	17	19	26	23	17	115	180
実施例4	15	18	20	20	16	115	185
比較例1	18	34	オフセット	39	21	105	150
比較例2	2	6	12	7	4	110	190

140℃①…タイプ6000-70Wに定着した場合

140℃②…タイプ6000-58Wに定着した場合

140℃③…タイプ6000-90Wに定着した場合

【0063】実施例2

※ ※ トナー構成材料は以下のとおりである。

(1) 結着樹脂

・ポリエステル樹脂 13重量部

(架橋樹脂でTHF不溶分は3重量%、 T_g 59℃)

・ポリエステル樹脂 85重量部

(架橋樹脂でTHF不溶分なし、 T_g 62℃)

(2) 離型剤

・カルナバワックス 2重量部

(3) 着色剤、帯電制御剤は実施例1と同じ

【0064】上記トナー構成材料を用い、実施例1と同様の工程を経てイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。トナー測定値は実施例1と同様で、マゼンタトナーについてのものである。このトナーの薄膜切片のTEM画像を調べたところ、離型剤が分散していることが確認できた。また、このトナーにはTHF不溶分があるが、その量は非常に少なく1重量%未満であった。このトナーの1/2流出開始温度は121℃、重量平均分子量は13800であった。

【0065】このトナーのレオロジー特性を測定した結果、120℃での $\tan \delta$ は3.63、 $\tan \delta \times \gamma$ は18.54であり、110℃~130℃の $\tan \delta$ は3.63±1の範囲内であった。また、 $\tan \delta$ が大きく増加する温度は175℃であった。

【0066】このトナーを用いた標準定着温度(140℃)と標準定着温度±10℃での定着画像の光沢度範囲は16~23であり、大きな光沢度差はなかった。ま

た、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中

17

間色ともに鮮明であった。続けて定着温度を上げてオフセット発生の有無を調べたところ、180℃でオフセットが発生した。これは十分に高い温度である。
 【0067】次に、厚さの異なる紙を用いて、標準定着温度で定着した場合の定着画像を評価したところ、これらの光沢度範囲は18～22であり、光沢度差は小さか

(1) 結着樹脂

- ・ スチレン-アクリル酸メチル共重合樹脂 76重量部
 (非架橋でTHF不溶分なし、Tg68℃)
- ・ スチレン-アクリル酸メチル共重合樹脂 10重量部
 (架橋樹脂でTHF不溶分は2重量%、Tg64℃)

(2) 離型剤

- ・ ポリエチレンワックス 4重量部

(3) 着色剤、帯電制御剤は実施例1と同じ

【0069】上記トナー構成材料を用い、実施例1と同様の工程を経てイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。トナー測定値は実施例1と同様に、マゼンタトナーについてのものである。このトナーの薄膜切片のTEM画像を調べたところ、離型剤が分散していることが確認できた。また、このトナー中の結着樹脂にTHF不溶分はなかった。このトナーの1/2流出開始温度は124℃、重量平均分子量は14400であった。

【0070】このトナーのレオロジー特性を測定した結果、120℃での $\tan \delta$ は5.84、 $\tan \delta \times \gamma$ は17.64であり、110℃～130℃の $\tan \delta$ は5.84±1の範囲内であった。また、 $\tan \delta$ が大きく増加する温度は170℃であった。このトナーを用い※

(1) 結着樹脂

- ・ ポリエステル樹脂 74重量部
 (非架橋樹脂でTHF不溶分なし、Tg65℃)
- ・ スチレン-アクリル酸メチル共重合樹脂 20重量部
 (非架橋樹脂でTHF不溶分なし、Tg65℃)

(2) 離型剤

- ・ ポリエチレンワックス 6重量部

(3) 着色剤、帯電制御剤は実施例1と同じ

【0073】上記トナー構成材料を用い、実施例1と同様の工程を経てイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。トナー測定は実施例1と同様に、マゼンタトナーについての値である。このトナーの薄膜切片のTEM画像を調べたところ、海島構造を形成し、島部分に離型剤が分散していることが確認できた。また、このトナー中の結着樹脂にTHF不溶分はなかった。このトナーの1/2流出開始温度は124℃、重量平均分子量は13500であった。

【0074】このトナーのレオロジー特性を測定した結果、120℃での $\tan \delta$ は5.27、 $\tan \delta \times \gamma$ は24.35であり、110℃～130℃の $\tan \delta$ は5.27±1の範囲内であった。また、 $\tan \delta$ が大きく増加する温度は170℃であった。このトナーは実施

18

※ った。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。結果の詳細を上記【表1】、【表2】に示す。

【0068】実施例3

トナー構成材料は以下のとおりである。

※ 標準定着温度(140℃)と標準定着温度±10℃

で、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。続けて定着温度を上げてオフセット発生の有無を調べたところ、180℃でオフセットが発生した。これは十分に高い温度である。

【0071】次に、厚さの異なる紙を用いて、標準定着温度で定着した場合の定着画像を評価したところ、これらの光沢度範囲は17～22であり、光沢度差は小さかった。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。結果の詳細を上記【表1】、【表2】に示す。

【0072】実施例4

トナー構成材料は以下のとおりである。

例1～3のトナーに比べると離型剤含有量がやや多いが、現像状態に特に問題はなく、転写不良などのない、これまでと変わらない画像が得られた。

【0075】標準定着温度(140℃)と標準定着温度±10℃での定着画像の光沢度範囲は15～20であり、大きな光沢度差はなかった。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。続けて定着温度を上げてオフセット発生の有無を調べたところ、185℃でオフセットが発生した。レオロジー特性で $\tan \delta$ が大きく増加する温度は実施例2と同様170℃であるが、オフセット発生温度は実施例2の場合より高かった。これは、離型剤量が効いているためと考えられる。

【0076】次に、厚さの異なる紙を用いて、標準定着

温度で定着した場合の定着画像を評価したところ、これらの光沢度範囲は16~20であり、光沢度差は小さかった。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに鮮明であった。結果の詳細を上記 *

* [表1]、[表2]に示す。

【0077】比較例1

トナー構成材料は以下のとおりである。

(1) 結着樹脂

・ポリエステル樹脂

96重量部

(架橋樹脂でTHF不溶分なし、 T_g 63℃)

(2) 離型剤

・カルナバワックス

4重量部

(3) 着色剤、帯電制御剤は実施例1と同じ

【0078】上記トナー構成材料を用いて、実施例1と同様の工程を経てイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。トナー測定は実施例1と同様に、マゼンタトナーについての値である。このトナーの薄膜切片のTEM画像を調べたところ、離型剤が分散していることが確認できた。また、このトナー中の結着樹脂にTHF不溶分はなかった。このトナーの1/2流出開始温度は116℃、重量平均分子量は12200であった。

※ナールは $\tan \delta$ が大きく増加する温度がこれまでのトナーよりも低く、155℃であった。このトナーを用いて標準定着温度(140℃)と標準定着温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ での定着画像を得たところ、150℃の定着画像はオフセットが発生していた。また、130℃の光沢度が18、140℃の光沢度が34と、10℃の違いで大きな光沢度差があった。

【0080】次に、厚さの異なる紙を用いて、標準定着温度で定着した場合の定着画像を評価したところ、これらの光沢度範囲は21~39であり、光沢度差が大きかった。結果の詳細を上記[表1]、[表2]に示す。

【0081】比較例2

トナー構成材料は以下のとおりである。

【0079】このトナーのレオロジー特性を測定した結果、120℃での $\tan \delta$ は5.50、 $\tan \delta \times \gamma$ は29.76であった。しかし、110℃~130℃の $\tan \delta$ は5.50 ± 1 の範囲から外れた。また、このト※

(1) 結着樹脂

・スチレン-アクリル酸メチル共重合樹脂

100重量部

(架橋樹脂でTHF不溶分なし、 T_g 62℃)

(2) 離型剤

・ポリエチレンワックス

(3) 着色剤、帯電制御剤は実施例1と同じ

【0082】上記トナー構成材料を用いて、実施例1と同様の工程を経てイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。トナー測定は実施例1と同様に、マゼンタトナーについての値である。このトナーの薄膜切片のTEM画像を調べたところ、離型剤が分散していることが確認できた。また、このトナー中の結着樹脂にTHF不溶分はなかった。このトナーの1/2流出開始温度は126℃、重量平均分子量は36000であった。

【0083】このトナーのレオロジー特性を測定した結果、120℃での $\tan \delta$ は2.14、 $\tan \delta \times \gamma$ は3.68であり、110℃~130℃の $\tan \delta$ は2.14 ± 1 の範囲内であった。また、 $\tan \delta$ が大きく増加する温度は180℃であった。このトナーを用いた標準定着温度(140℃)と標準定着温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ での定着画像の光沢度範囲は2~12であり、光沢度差は小さいものであった。また、どの定着画像もオフセットの発生はなく、単色、中間色ともに発色性は十分であったが、光沢度に物足りなさを感じた。続けて定着温度を上げてオフセット発生の有無を調べたところ、190℃でオフセットが発生した。これは十分に高い温度である。 50

【0084】次に、厚さの異なる紙を用いて、標準定着温度で定着した場合の定着画像を評価したところ、これらは光沢度範囲が4~7の低光沢画像であった。結果の詳細を上記[表1]、[表2]に示す。

【0085】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、請求項1に記載の発明では、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有し、周波数1Hz、応力500Paで測定した110℃~130℃における $\tan \delta$ が2以上、8以下であり、かつ、120℃における $\tan \delta$ の ± 1 以内である電子写真用トナーとすることにより、ベルト加熱定着方式においてオフセット発生に余裕度のある中光沢度画像が得られるうえ、定着条件を変えることなく、記録材の厚さに違いがあっても光沢度の差が小さい中光沢度定着画像が得られる。

【0086】また、請求項2に記載の発明では、周波数1Hz、応力500Paで測定した120℃の $\tan \delta$ と歪み量 γ との積が15以上、25以下である電子写真用トナーとすることにより、中光沢度画像をより容易に得ることができる。

【0087】さらに、請求項3に記載の発明では、貯蔵

21

弾性率 G' が1000Pa以下であり、かつ、5℃低い温度での $\tan \delta$ に比べて、 $\tan \delta$ が4以上大きくなる温度が170℃以上である電子写真用トナーとすることにより、オフセット発生に対する余裕度が更に高い中光沢度画像を容易に得ることができる。

【0088】さらに、請求項4に記載の発明では、2種以上の結着樹脂により海島構造が形成され、前記離型剤が前記海島構造の島を構成する樹脂中に分散している電子写真用トナーとすることにより、海島構造が形成されていない場合に比べて、より多くの離型剤を分散状態で配合することができ、オフセット発生に対する余裕度が更に高まる効果がある。

【図面の簡単な説明】

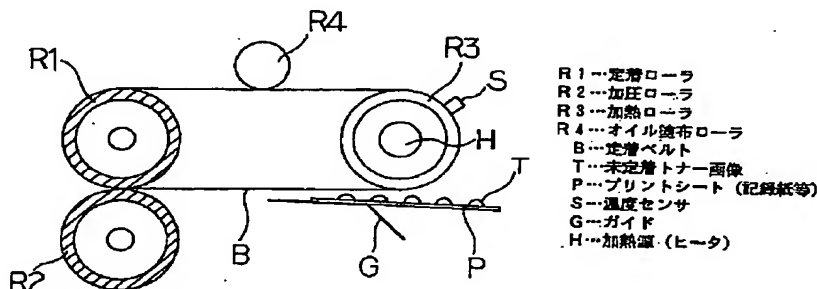
22

*【図1】ベルト加熱定着方式の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

- R1 定着ローラ
- R2 加圧ローラ
- R3 加熱ローラ
- R4 オイル塗布ローラ
- B 定着ベルト
- T 未定着トナー画像
- 10 P プリントシート（記録紙等）
- S 温度センサ
- G ガイド
- * H 加熱源（ヒータ）

【図1】



- R1…定着ローラ
- R2…加圧ローラ
- R3…加熱ローラ
- R4…オイル塗布ローラ
- B…定着ベルト
- T…未定着トナー画像
- P…プリントシート（記録紙等）
- S…温度センサ
- G…ガイド
- H…加熱源（ヒータ）

フロントページの続き

(72)発明者 山下 昌秀
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 渡辺 和人
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 加藤 光輝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 AA21 CA04
CA08 CA13 CA14 CA21 DA04
DA06 EA10 FB01
2H033 AA01 AA09 BA10 BA11 BA12
BA42 BA43 BA46 BA58 BB06
BB13 BB29 BB30 BB33 CA07